

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-246813

⑬ Int.Cl.⁴

C 01 B 31/04

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

B-6750-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月28日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 球状黒鉛体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-89769

⑰ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑱ 発 明 者 山 田 泰 弘 鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内
⑲ 発 明 者 小 林 和 夫 鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内
⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
㉑ 指定代理人 工業技術院九州工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称 球状黒鉛体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 微細球状炭素あるいは多孔質炭素に、ホウ素化合物をホウ素量にして3重量%以上添加し、不活性ガス中、2200℃以上の温度で加熱することを特徴とする球状黒鉛体の製造方法。

2. ホウ素化合物が、ホウ酸あるいはホウ酸のアルカリ金属塩又は酸化ホウ素であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の球状黒鉛体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は球状を呈する黒鉛体の製造方法に関するものである。

(従来技術及びその問題点)

従来から炭素類にホウ素化合物を加えて熱処理を行えば黒鉛化が促進される事、即ちホウ素は炭素に対し黒鉛化触媒としての作用を奏するという事はよく知られている。これはホウ素が、六角

網面の炭素と固溶体を形成し、該網面内を移動することにより、網面の持つ歪みを解消する為であると考えられている。

このホウ素の触媒作用を利用して黒鉛結晶を著しく発達せしめた黒鉛体を造る方法や、ホウ素の触媒作用と炭素の構造変化時に生じる焼結促進性を利用して黒鉛結晶が発達した高密度炭素材料を造る方法は既に公知である。即ち前者の例としては、特開昭47-562号公報で示されるポリアクリロニトリル繊維から得られた無定形炭素繊維を2000℃以上で加熱し、これにガス化したアルキルホウ酸塩を導入して黒鉛化する方法や、特開昭52-106395号公報で示されるピッチコークス、石油コークス粉末にホウ素化合物を5~25重量%添加し、約2000℃以上に加熱して天然黒鉛類似構造を持つ黒鉛粉末を製造する方法がある。又後者の例としては特公昭53-31978号公報で示される炭素繊維にホウ酸を添加し、約100~500kg/cm²の圧力下、1000℃以上で加圧加熱処理して成型体を得る方法、特開昭53-91920号公報で示される熱分解黒鉛粉末

に酸化ホウ素を添加し、100～400kg/cm²の一方向加圧下で1800～2200℃で処理し熱分解黒鉛成形体を得る方法、特公昭54-3681号公報で示される無定形炭素粉末あるいは人造黒鉛粉末にホウ酸を添加し加圧下で、直流あるいは交流電流を通電することで高密度黒鉛成形体を得る方法、更には特公昭54-3682号公報で示される無定形炭素粉末あるいは人造黒鉛粉末にホウ酸を添加し、数100kg/cm²の加圧下、2000℃以上で焼成して高密度黒鉛成形体を得る方法等がある。

しかるにこれら従来の方法は、そのいずれもが炭素にホウ素化合物を添加して熱処理をなすものであり、ホウ素の働きにより黒鉛結晶が発達した炭素は出来るものの、原料炭素の持つ形状を特に大きく変えるものではなくその原形を保持した状態である。

〈問題点を解決する為の手段〉

本発明は黒鉛体を球状となす事で流動性や充填性に優れた黒鉛体を得ようとするものであり、その要旨は微細球状炭素あるいは多孔質炭素に、ホ

ウ素化合物をホウ素量にして3重量%以上添加し、不活性ガス中、2200℃以上の温度で加熱することとを特徴とする球状黒鉛体の製造方法である。

本発明で用いる原料の微細球状炭素とは具体的にはカーボンブラック又はフリーカーボンである。カーボンブラックは周知の如く直径約10～100nmの球形で、その構造は基本的には球の表面に対して炭素のa b面が平行に配列している。a b面の拡がりや微細球状であるためコークスや天然黒鉛等と比較して、はるかに小さい。そのため、これを黒鉛化処理しても球形を保持するために、炭素層面の発達には小さく、いわゆる難黒鉛化性炭素である。なおサーマルブラックは球径が大きいため、球の表面近傍の炭素のa b面の発達およびそのc軸の積重なりの程度が大きくなることが知られているが、黒鉛の単結晶といえる程度までには達しない。フリーカーボンはコールタール中に存在する直径約1μm以下の球形であり、通常数%から約10重量%程度含有し、ろ過あるいはキノリンやアントラセン油等の芳香族系軽油の不溶性成分と

して分離することが出来る。このフリーカーボンは炭素含有量97-99%、水素含有量約1%程度のもので構造はあまり明確ではないが、黒鉛化処理してもカーボンブラックと同様に炭素層面の発達しない難黒鉛化性である。一方本発明で用いる多孔質炭素は活性炭であり、活性炭は原料から大別して木質系と石炭系があるが、本発明で用いられる活性炭は木質系はあまり好ましくなく、石炭系が好ましい。そして77Kでの窒素ガスの吸着量から求めた比表面積は約500m²/g以上のものが望ましい。又形状は粒状でも粉状でもよい。これらの活性炭はいずれも難黒鉛化性炭素に属し、アモルファスまたはそれに近い構造を持つものである。

ホウ素化合物はホウ酸あるいはそのアルカリ金属塩又は酸化ホウ素で、具体的にはホウ酸、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、酸化ホウ素等である。これらのホウ素化合物は粉末状あるいは水溶液として、上記炭素と混合あるいは炭素に含浸させる。その量はホウ素として3重量%以上が必要である。この量以下であると、球状黒鉛体

が全く生成しないか、あるいは少量生成するに過ぎない。また多量に、例えば10重量%添加した場合、特に生成量が増加することはない。従って3～7重量%程度が好ましい。

炭素とホウ素化合物の混合物は黒鉛製容器に入れ、不活性ガス中、2200℃以上の温度で熱処理する。この温度が2100℃以下では、長時間この温度に保持しても球状黒鉛体は生成しないが、2200℃では、時間が短いと生成しないが、長時間保持すると生成する。しかし、2200℃以上の高温になると、生成量に与える保持時間の影響は小さくなる。不活性ガスはアルゴン、ヘリウム、窒素ガスを用いられる。窒素ガスの場合、ホウ素と反応して窒化ホウ素が生成する恐れがあるが、実験の結果生成しないことが分かった。

〈実施例及び作用〉

以下本発明をその実施例及び比較例を述べ乍ら詳述する。

実施例1

第1表に示した性状を持つ市販のカーボンブラッ

クであるチャンネルブラック（商品名ネオスペクトラAG（Neospectra AG）アメリカ、コロムビア社）、ファースブラックのFF及びFEFを用いた。それぞれのカーボンブラック14gをホウ酸6g（ホウ酸添加量30重量%）を加熱溶解させた水溶液約100mlに加え、攪拌した後加熱して、水を蒸発乾固した。これを黒鉛ルツボに入れ、タンマン炉によって、アルゴン気流中、2000～3000℃（昇温速度400℃/min）に加熱し、各温度で30分間保持した。この熱処理物を走査型電子顕微鏡で観察した所、2800℃処理の場合の例を示す第1図に示したように、カーボンブラックとは明らかに異なる多角球状体の存在が認められた。この多角球状体は熱処理温度が2200℃までは生成していないが、2400℃以上ではいずれのカーボンブラックの場合にも生成していた。なお第2図は同じく2800℃処理の場合の球状黒鉛体が集中している部分の写真を示す。

そこで、ホウ酸の添加量を10, 20, 40重量%と変え、上記同様にして処理した。その結果、ホウ

最終的には乾固した。このカーボンブラックとホウ素化合物の混合物を黒鉛ルツボに入れ、アルゴン気流中、2800℃まで加熱し、この温度で30分間保持した。この処理物中に灰色のものが約50%程度含まれており、走査型電子顕微鏡観察では第1図と同様の多角形球状物が多く存在しているのが認められた。

比較例

約1400℃で処理された石油コークス（黒鉛電極用針状コークス）の150タイラーメッシュ（104μm）以下のものを用いた。この7gをホウ酸3gを溶解した水溶液に入れ、加熱して水を蒸発させ、乾固した。これを黒鉛ルツボに入れ、アルゴン気流中、2800℃まで加熱し、30分間保持した。また、これと同様の石油コークスを35g採取し、らいかい機に入れ、これに15gのホウ酸を溶解した水溶液を少量ずつ加えながら50時間磨砕した。ついで、加熱して水を蒸発させた。このようにして磨砕した石油コークスの粒度は1μm以下のものが83%であった。これを上記と同様にして熱処理した。

酸添加量10重量%では3000℃で処理しても多角球状体の生成は認められないが、20重量%では30重量%と同様に2400℃以上で生成した。なお、ホウ酸20重量%はホウ素として3.5重量%となる。

この多角球状体は灰色を呈しており、黒色であるカーボンブラックとは明確に識別することが出来る。

第1表

カーボンブラック	平均粒径 (nm)	比表面積 (m ² /g)
ネオスペクトラAG	13	900
FF	35	81
FEF	31-51	46

実施例2

実施例1と同様のカーボンブラックを用い、これらの10gに対して、ホウ素化合物として、四ホウ酸ナトリウム10水塩（ホウ砂）を10g（添加量50重量%、ホウ素量5.67wt%）を溶解した水溶液に加え、攪拌した後、加熱して水を蒸発させ、最

このようにして処理したものを走査型電子顕微鏡で観察した所、その形状はホウ酸添加の有無および粒度に拘らず、両者共同様であり、第1図及び第2図に示した様な多角球状体の生成物は認められず、わずかに後記実施例3の場合の例である第4図に示したのと同様のリボン状物の生成が認められた。

実施例3

第2表に示した性状の市販の活性炭7gをホウ酸3gを含む水溶液に入れ、これを加熱して水を蒸発させ乾固した。この活性炭とホウ酸の混合物（ホウ素含有量 3.5重量%）を黒鉛ルツボに入れ、アルゴン気流中、1300～2800℃の各温度で熱処理した。また、上記と同様の活性炭50gを四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂、ホウ素含有量5.67wt%）50を含む水溶液に加え、加熱、乾固した。この活性炭を上記と同様にして1300～2800℃の各温度で熱処理した。これらを走査型電子顕微鏡で観察した。その結果をまとめて第3表に示す。この表からわかる様に、活性炭表面にリボン状、柱状物が

生成する温度は1350℃以上であるが、この温度では多角球状体の生成は認められない。この多角球状体の生成が認められるのは2200℃以上である。しかもこの温度での保持時間が30分間では生成せず、3時間では少量生成し、5時間では活性炭全体が多角球状体となった。しかし、生成した活性炭はこの条件では第3表の活性炭Bだけであった。2400℃以上ではいずれの活性炭の場合でも多角球状体が生成し、その生成状況は2800℃処理の例である第3図に示したように、活性炭全体が多角球状体となり、わずかに微細粉状物が存在するに過ぎない。炭化ホウ素であると考えられるリボン状、柱状物は熱処理温度が2400～2600℃で最も多く生成し、2800℃では少なくなった。

なお第4図及び第5図はそれぞれ活性炭にホウ砂を添加し、2400℃で処理した場合に活性炭表面に生成したリボン状物及び柱状物の走査型電子顕微鏡写真である。

第2表

活性炭	原料	形状	比表面積 (m^2/g)
A	石炭	径約3mm 破碎状	986
B	石炭	径約3-5mm 破碎状	1025
C	不明	径約4mm, 長さ約8mm 円筒状	1146

第3表

活性炭	熱処理 温度(℃)	時間(分間)	多角球状 生成物	リボン状 生成物
A	1300	300	無	無
	1350	30	無	有
	2000	30	無	有
	2100	300	無	有
	2200	30	無	有
	2200	180	無	有
	2200	300	無	有
	2400	30	有	有
	2800	30	有	有
B	1300	300	無	無
	1350	30	無	有
	2000	30	無	有
	2100	300	無	有
	2200	30	無	有
	2200	180	無	有
	2200	300	少量有	有
	2400	30	有	有
	2800	30	有	有
C	1300	300	無	無
	1350	30	無	有
	2000	30	無	有
	2200	30	無	有
	2200	180	無	有
	2200	300	無	有
	2400	30	有	有
	2800	30	有	有

以上の実施例から判る如く、カーボンブラックあるいは活性炭に適量のホウ素化合物を添加し、2200℃以上の温度に加熱処理すれば、カーボンブラックあるいは活性炭が多角球状体となる。カーボンブラックを用いる場合は、生成される多角球状体もカーボンブラックも微細である為に互いに分離する事は容易ではないが、活性炭を用いる場合はその殆んど全てが多角球状体に変わるので特に分離する必要はない。この多角球状体が黒鉛結晶の集合体であるということは次ぎの如くして確かめた。即ち大部分が多角球状体である実施例3の活性炭Bの2800℃処理物(第3図参照)の粉末X線回折図形を測定した所、回折角 $2\theta = 90 \sim 10^\circ$ の範囲で回折線強度の大きいものは、

1) 19.8° , 2) 23.8° , 3) 26.5° , 4) 35.1° ,
 5) 35.8° , 6) 37.9° , 7) 42.4° , 8) 45.0° ,
 9) 54.8° , 10) 60.0° , 11) 77.4° , 12) 83.5° ,
 13) 87.1° であった。この中、3), 7), 8), 9), 11), 12), 13)の回折線は炭素に帰属され、1), 2), 4), 6)の回折線は炭化ホウ素に帰属されるが、

であった。走査型電子顕微鏡による観察では大部分無定形塊状であるが、その中にリボン状、柱状のものも存在した。この炭化ホウ素は約1400℃以上で生成し、その形状はカーボンブラックを用いた場合は塊状微粒であるが、粒状活性炭の場合はその表面に主にリボン状、柱状及び板状としても生成する。この形状は活性炭の種類や熱処理条件等によって変化する。熱処理温度が1350℃以下ではこれらは生成せず、粉末X線回折においても炭化ホウ素の回折線は観測されないが、1400℃以上において、これらが生成した場合は炭化ホウ素の回折線が観測されるようになる。従ってこのリボン状及び柱状物は炭化ホウ素であると考えられる。

さて上述の如くカーボンブラックあるいは活性炭にホウ素化合物を添加し、熱処理することにより単結晶と考えられる黒鉛結晶から成る多角球状体が生成する理由についてはあまり明確ではないが、従来の研究結果をも踏まえると次の様に推察出来る。

即ち、カーボンブラックや活性炭をそのまま約

5), 10)は不明である。この結果、炭素以外に炭化ホウ素が副生していることが分かる。炭化ホウ素はよく知られているように、黒色で、融点約2350℃の硬質(モース硬度約9)で熱的、化学的に安定な物質である。一方、炭素は融点約4500℃以上で化学的に安定な物質であるが、酸化に対しては弱く、空気中では容易に燃焼する。そこで、この熱処理物を空气中、900℃で減量が認められなくなるまで加熱した所、殆んど全量消失し、少量の黒色硬質残分があるに過ぎなかった。さらに透過型電子顕微鏡を用いて、上記の熱処理物を破壊し、約5 μm の多角球状体に対して、制限視野電子線回折を行った所、その回折線はリング状スポットであり、中心からリングまでの距離から炭素の(002), (004), (110), (112), (006), (008)回折線に相当するものであった。

以上の結果から、この多角球状体は単結晶に近い黒鉛結晶を持つものより構成されていることが分る。なお、熱処理物を空气中で処理した黒色残分は粉末X線回折法により調べた所、炭化ホウ素

2800℃以上で熱処理したとき、黒鉛ホイスカーが生成する。このホイスカーの生成は、カーボンブラックや活性炭中の極微細炭素が高温での熱エネルギーにより蒸発し、それが沈積して行くためと推定されている。本発明での原料炭素もこの黒鉛ホイスカーを生成する炭素と同じであることから、高温においてホイスカーを生成させる極微細炭素が蒸発し、それが沈積する際、ホウ素との固溶体の形成による黒鉛層面が大きく発達して沈積するため、ホイスカーとはならず、球状黒鉛体になったと推定される。従って原料炭素としては、黒鉛ホイスカーを生成させる極微細炭素より構成されていることが1つの要件として必要であり、その極微細炭素をより黒鉛層面を発達させるためにホウ素の存在が他の要件として必要であると考えられる。

(発明の効果)

以上述べて来た如く、本発明方法によれば、炭素原料を黒鉛単結晶の球状黒鉛体とする事が出来、この方法で得られる黒鉛体はそれが球状を呈して

いるが為に、従来の鱗片状の物と比べた場合にその流動性が良く、ゴム等への導電性付与添加材やダイカスト用離型材として用いる場合一層の効果を発揮するし、又成型体として使用する場合にあっては充填密度を上げる事が容易である為により一層の高密度成型体を得る事が出来るものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は共に本発明実施例1に於いて2800℃で処理した場合に得られた製品の粉末粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第3図は同実施例3に於いて2800℃で処理した場合に得られた製品の粉末粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真、第4図及び第5図は共に同実施例3に於いて2400℃で処理した場合に得られた製品の粉末粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真。

特許出願人 工業技術院長

